

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-111780

(43)Date of publication of application : 24.04.1990

(51)Int.Cl.

C07F 7/18

(21)Application number : 63-294792

(71)Applicant : DOW CORNING CORP

(22)Date of filing : 24.11.1988

(72)Inventor : SCHULZ JR WILLIAM J
SPEIER JOHN L

(30)Priority

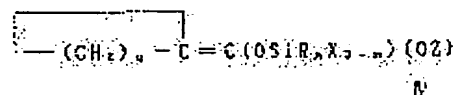
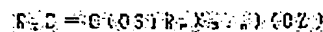
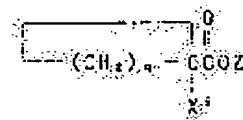
Priority number : 87 123850 Priority date : 23.11.1987 Priority country : US

(54) PREPARATION OF SILYLKETENE ACETAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically produce a high-purity silylketeneacetal by reacting an alkali metal with a specific carboxylic α -ester having a halogen atom or alkoxy group bonded to a third carbon atom in the presence of an excess of an organohalosilane.

CONSTITUTION: In the presence of an excess of an organohalosilane (A) represented by the formula: R_nSiX_{4-n} (wherein R is alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl, or organosilyl; X is halogen; and (n) is 1, 2, or 3), a compd. (B) represented by formula II or III (wherein Z is haloorganosilyl or is the same as R excluding aralkyl; X1 is halogen or alkoxy; and (q) is 2-22) is brought into contact with an alkali metal M, and the reaction among reactants A, B, and M is accelerated by agitation, etc. Thus is obtd. the objective compd. represented by formula III or IV, useful as an acrylate polymn. initiator, with a high purity in a high yield together with a compd. represented by the formula: MX_i without being accompanied by by-products difficult to separate by using low-cost materials easily available commercially.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-111780

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月24日

C 07 F 7/18

B

8018-4H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 シリルケテンアセタールの製法

⑯ 特 願 昭63-294792

⑰ 出 願 昭63(1988)11月24日

優先権主張 ⑱ 1987年11月23日 ⑲ 米国(US) ⑳ 123850

⑳ 発 明 者 ウィリアム ジェイム アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、パツチャナン
ズ シュルツ、ジュニ ドライブ 302
ア
㉑ 発 明 者 ジョン レオボルド アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、ワシントン
スパイアー ストリート 4216
㉒ 出 願 人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国、ステイト オブ ミシガン、ミッドラン
ーボレーション ド(番地なし)
㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

シリルケテンアセタールの製法

2. 特許請求の範囲

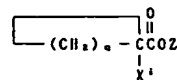
1. 式

$R_2C=C(OSiR_nX_{3-n})(OZ)$ 又は

$(CH_2)_q-C=C(OSiR_nX_{3-n})(OZ)$

(式中、Rはそれぞれ独立してアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基又はオルガノシリル基であり、Xはハロゲン原子であり、Zはアルキル基、アルケニル基、アリール基、オルガノシリル基又はハロオルガノシリル基からなる群より選ばれ、nは1、2又は3の値を有し、qは2～22の値を有する)
を有するシリルケテンアセタールの製造方法であって、

(A) 式 R_nSiX_{3-n} を有する過剰のオルガノハロシランの存在において式



(これらの式中、R、X、Z、n及びqは上記定義の通りであり、X¹はハロゲン原子とアルコキシ基からなる群より選ばれる)を有するカルボン酸のアルファエステルをアルカリ金属と接触させ、そして

(B) 上記アルファエステル、アルカリ金属及びオルガノハロシランの間の反応を促進してシリルケテンアセタール及びアルカリ金属ハライド又はアルカリ金属アルコキシドを生成することを特徴とする方法。

2. 前記アルカリ金属が前記アルファエステルに関して化学量論的に過剰である請求項1記載の方法。

3. シリルケテンアセタールを単離及び分離す

る工程をさらに含む請求項1記載の方法。

4. シリルケテンアセタールの単離及び分離がアルカリ金属塩の除去とその後の蒸留からなる請求項3記載の方法。

5. 前記アルファエステルと該アルファエステルに実質的に等しいモル割合のオルガノハロシランの第1の部分との混合物を不活性液体中の溶融アルカリ金属とオルガノハロシランの第2の部分の分散体に添加し、その際分散体中の不活性液体とオルガノハロシランの第2の部分の割合を分散体の温度がアルカリ金属の融点以上になるように調整する請求項1記載の方法。

3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)

本発明はシリルケテンアセタール(SKA)の製造方法に係る。より詳しく述べると、本発明はオルガノハロシランの存在におけるアルファ置換カルボン酸のエステルとアルカリ金属との反応によるシリルケテンアセタールの製法に係る。

本発明の目的のために、アルファ置換カルボン

特開平2-111780(2)

酸のエステルは「アルファエステル」と指称する。さらに、例えば、アルファ位をハロゲンで置換したカルボン酸のエステルは「アルファハロエステル」と指称する。同様に、ベータ置換カルボン酸のエステルは「ベータエステル」と指称する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

シリルケテンアセタール(SKA)の製造に関する最初の文献はPetrovらの1950年代後半のJ. Gen. Chem. (USSR) 29 (1959) 2896~2899頁である。この文献及びこの技術に関する文献の殆んどは一般式 $(CH_3)_vC=C[O(CH_2)_vZ](OSiR_3)$ の化学種を取扱っている。式中、Rはアルキル基、アリール基、アルカリール基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルカリール基からなる群より選ばれ、vは0、1又はそれ以上の値を有し、Zはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基のような基であり、これらの基のいずれかはエーテル酸素原子、チオ基、アルガノシロキシ基などのようなシリル化条件下で不活性な1又は2以上の基

を含有する。これらのオルガノシラン中間体はSKAをさらに反応してその他の方法では合成が難しいような有機化合物を調製することができるので有用である。非常に最近ではSKAがアクリレート重合開始剤として使用いられている。基転移重合(GTP)として知られるこの概念はデュボンにより開発され、3つの米国特許第4,414,372号(Farnhamら、1983年11月8日発行)、第4,417,034号(Webster、1983年11月22日発行)及び第4,508,880号(Webster、1985年4月2日発行)に開示されている。

シリルケテンアセタールを調製する4つの方法が知られている。第1のSKAを調製する一般的方法はカルボン酸エステルを適当な金属試薬と反応して金属エノレートイオンを生成後、エノレートイオンをオルガノクロシランと反応することからなる。AinsworthらはJ. Organometallic Chem. 46 (1972) 59~71頁にカルボン酸エステルとリチウムジイソプロピルアミドの反応後トリメチルクロシランと反応するSKAの調製を記載している。

KitaらはTetrahedron Letters 24: 9 (1974) 1324~1325頁に二官能性SKAを調製する類似の方法を開示している。BrownはJ. Org. Chem. 39: 9 (1974) 1324~1325頁にテトラヒドロフラン中の水素化カリウムをカルボニル化合物と反応後過剰のトリエチルアミンとトリメチルクロシランと反応する金属エノレートイオンの調整を記載している。

KuoらはChemical Communications (1971) 136~137頁に式 $R^1R^2C=C[OSi(CH_3)_3]_2$ (式中、 R^1 、 R^2 はハロゲン、メチル基、イソプロピル基及びフェニル基である。)のシリルケテンアセタールの調製を開示している。このシリルケテンアセタールは対応するカルボン酸又はカルボン酸のシリルエステルをリチウムジイソプロピルアミド、トリメチルクロシラン及びテトラヒドロフランと接触させ反応させて調製される。所望のシリルケテンアセタールの収率は29~85%であると記載されている。Kuoらはこの収率が化学分析又は物理的な単離分離によって算出されたのかどうかについて全く記述していない。

特開平2-111780(3)

第2の一般的方法はカルボン酸エステルのオルガノヒドロシランによるヒドロシル化による調製である。PetrovらはJ. Gen. Chem. (USSR) 29(1959) 2896~2899頁にメチルメタクリレートとトリエチルシランの白金触媒反応を記載している。OjimaらはJ. Organometallic Chem. 111(1976) 43~60頁にトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドの触媒としての使用を検討している。HoweらはJ. Organometallic Chem. 208(1981) 401~406に、またYoshiiらはChem. Pharm. Bull. 22(1974) 2767~2769頁にロジウムのオルガノ亜りん酸錯体を触媒として用いて(C₂H₅)₃SiIとメチルメタクリレートの反応で70~75%のSKAの収率を得たと記載している。Quirkらは、欧州特許出願第0184692号(1986年6月18日公開)に、O-シリル化ケテンアセタール及びエノールエーテル、並びにそれらの製法としてロジウム触媒の存在におけるアクリレートエステルとシラン又はシロキサンの反応による方法を開示している。

第3の方法では、Ishikawaraが米国特許第

4,482,729号明細書(1984年11月13日発行)にフッ素化カルボン酸エステルとトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートの反応によるフルオロアルキルシリルケテンアセタールの調製を記載している。

第4の方法はトリメチルクロロシランの存在における置換マロネートのアルカリ金属還元によるシリルケテンアセタールの生成である。KuoらはChemical Communications (1971) 136~137頁及びJ. Am. Chem. Soc. 94:11(1972) 4037~4038頁にナトリウム金属の存在におけるジアルキルジアルキルマロネートとトリメチルクロロシランの反応によ式 $R^1R^2C=C(OR^3)OSi(CH_3)_3$ (式中、R¹, R²はメチル基、エチル基又はフェニル基であり、R³はメチル基又はエチル基である。)のシリルケテンアセタールの調製を開示している。

RuhlmannはSynthesis(1971) 236~253頁、特にその1.1.5.2の項に、カルボン酸のアルファ及びベータハロエステルとナトリウム及びトリメチルクロロシランの反応を検討している。Ruhlmannは

ベータハロエステルの主な反応はエステルそのものに対応するシリルクロプロパノンケタールへの変換であり、ベータハロエステルは式

を有し、ケタールは式 $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2-C=OSi(CH_3)_3 \\ | \\ OR \end{array}$ を有することを指摘している。Ruhlmannはアルファハ

ロエステル $X-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OR$ はより複雑なルートに従うことを示している。Ruhlmannはメチルクロロアセタートのようなエステルは殆んど例外なくC

-シリル化エステル $\begin{array}{c} O \\ || \\ Si-CH_2-C-OR \end{array}$ を生成し、これはアシロイン縮合されてテトラシル化生成物を〔メチルクロロアセタートの場合の生成物は1,4-ビス(トリメチルシリル)-2,3-ビス(トリチルシリロキシ)-2-ブテンである〕生ずることを指摘している。この著者は、唯一の例で、主な生成物がシリルケテンアセタールである

場合を記載しているだけである。この場合とはエチル2-ブロモプロピオネートとトリメチルクロロシラン及びジエチルエーテル中のナトリウムとの反応であった。75%のシリルケテンアセタールの収率が報告されている。Ruhlmannの例以下の例で実施した。この例の結果は、シリルケテンアセタールは生成したが、C-シリル化エステルとアシロイン縮合生成物の両方が実質的な量で存在することを示している。本発明者らは、予想外に、ハロゲン原子又はアルコキシ基が第三炭素原子(tertiary carbon atom)に結合したアルファエステルは過剰のオルガノハロシランの存在においてアルカリ金属と反応として殆んど排他的にシリルケテンアセタールを生成することを見出した。アシロイン縮合物は実質的に存在しない。

RuhlmannらはJ. Organometal. Chem. 27(1971) 327~332頁にトリメチルクロロシランの存在においてアルキルフェニルアセタールとナトリウムの反応で少量のシリルケテンアセタールを生成しうることを示している。シリルケテンアセタールの収

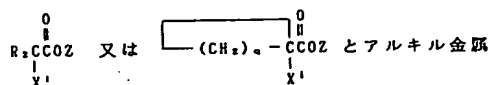
特開平2-111780(4)

率は僅かに2~8%であり、主たる生成物はベンジルシランとビスシロキシルアルケンであった。

従来技術においては、オルガノハロシランの存在における、ハロゲン原子又はアルコキシ基が第三炭素原子に結合したカルボン酸のアルファエステルとアルカリ金属との反応によって、高い収率でシリルケテンアセタールが一般的に調製されることについては全く教示も示唆もされていない。

(課題を解決するための手段及び作用効果)

本発明は、カルボン酸のアルファエステル



とのオルガノハロシラン $\text{R}_n\text{SiX}_{3-n}$ の存在における反応によって式 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiR}_n\text{X}_{3-n})(\text{OZ})$ 又は

$\text{---}(\text{CH}_2)_q\text{---C}=\text{C}(\text{OSiR}_n\text{X}_{3-n})(\text{OZ})$ を有するシリルケテンアセタールを生成することが可能であるという予想外の発見にもとづくものである。こ

ヒドロシル化による SKA の調製方法と比べても有利である。トリオルガノシランなどのオルガノシランは商業的量が入手することは容易ではないので、これらのトリオルガノシランを調製する方法も確立されなければならない。また、出発ビニル系物質は重合に関して非常に敏感であり、所望の SKA の調製及び分離の際ビニル重合を防止するために特別の注意が必要である。さらに、ヒドロシル化反応の副生成物はカルボニルアダクト

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OR}')[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ であるが、このアダクトは SKA から分離するのが困難であり、SKA を前記の如くアクリレート重合開始剤として用いる場合に不適当である。ヒドロシル化による SKA の調製はこれらの不所望のカルボニルアダクトを除去する特別の処理工程を必要とする。

また、カルボン酸のアルファエステルは、数多く、商業的に入手容易であり、また商業的に公知の手法で容易に入手可能である。

本発明に従えば、シリルケテンアセタール(SKA)を調製する方法が提供され、この方法は以下に記

れらの化学構造及び本発明の詳細については以下に説明する。

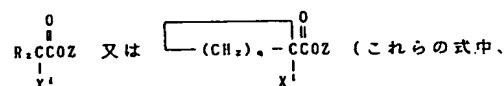
本発明の目的は高い純度で単離及び分離することができる広範囲のシリルケテンアセタールを調製する経済的な新規方法を提供することである。

本発明は公知の SKA 調製方法と比べていくつかの利点がある。カルボン酸エステルと適当な金属試薬との反応で金属エノレートイオンを生成後エノレートイオンとオルガノクロシランを反応させて SKA を調製する方法と比べて、本発明は出発原料コストが低い点で有利である。従来技術ではカルボニル化合物と金属試薬、例えばリチウムジイソプロピルアミド又は水素化カリウムの反応による金属エノレートイオンを調製している。これらの金属試薬は両方とも本発明で用いるアルカリ金属よりもかなりコスト高である。また、この従来方法の反応はトリエチルアミンなどの追加の試薬を用いる場合があるが、これらの追加の試薬の必要は製造コストをさらに増加させる。

本発明はメタクリレートなどのビニル系物質の

調製する条件下で実施される。この方法とは、式 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiR}_n\text{X}_{3-n})(\text{OZ})$ 又は

$\text{---}(\text{CH}_2)_q\text{---C}=\text{C}(\text{OSiR}_n\text{X}_{3-n})(\text{OZ})$ (式中、R はそれぞれ独立してアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラキル基又はオルガノシリル基であり、X はハロゲン原子であり、Z はアルキル基、アルケニル基、アリール基、オルガノシリル基又はハロオルガノシリル基からなる群より選ばれ、n は 1, 2 又は 3 の値を有し、q は 2~22 の値を有する) を有するシリルケテンアセタールの製造方法であって、(A) 式 $\text{R}_n\text{SiX}_{3-n}$ を有する過剰のオルガノハロシランの存在において

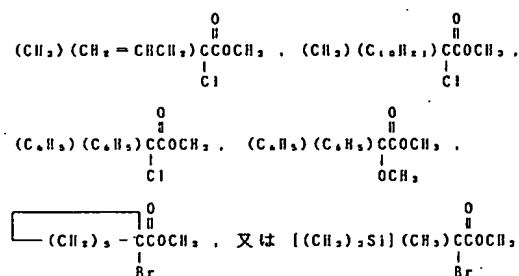
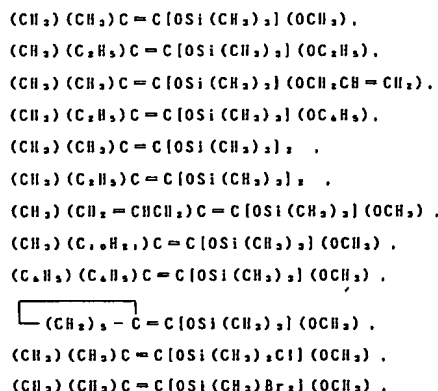


R, X, Z, n 及び q は上記定義の通りであり、X¹ はハロゲン原子とアルコキシ基からなる群より選ばれる。) を有するカルボン酸のアルファエステルをアルカリ金属と接触させ、そして (B) 上

特開平2-111780(5)

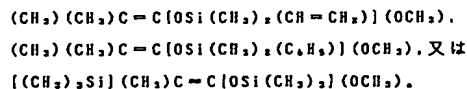
記アルファエステル、アルカリ金属及びオルガノハロシランの間の反応を促進してシリルケテンアセタール及びアルカリ金属ハライド又はアルカリ金属アルコキッドを生成することを特徴とする方法である。

このSKAは、例えば下記のものであることができる。

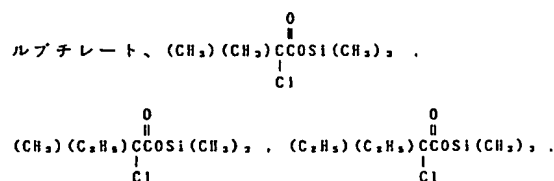


であることができる。

オルガノハロシランは、例えば、メチルトリフロオロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジエチルジクロロシラン、トリエチルプロモシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、i-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、又はフェニルトリクロロシランであることができる。

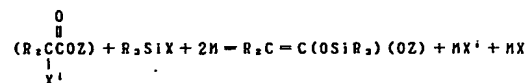


カルボン酸のアルファエステルは、例えば、メチル2-クロロイソブチレート、メチル2-ブromoイソブチレート、メチル2-クロロ-2,3-ジメチルイソブチレート、メチル2-クロロ-2-メチルブチレート、メチル2-クロロ-2-エチルブチレート、エチル2-クロロイソブチレート、エチル2-クロロ-2-メチルブチレート、エチル2-クロロ-2-エチルブチレート、メチル2-メトキシイソブチレート、エチル2-エトキシ-2-メチルブチレート、アリル2-クロロイソブチレート、フェニル2-クロロ-2-メチル



アルカリ金属は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム又はこれらの合金であることができる。好ましいアルカリ金属はナトリウムである。アルカリ金属は固体又は熔融状態の2又はそれ以上の合金、例えばナトリウム/カリウム合金の形態で用いてもよい。アルカリ金属は本発明の反応体又は生成物に不活性な適当な不活性液体、例えば、パラフィン中の分散体の形で用いてもよい。ナトリウム金属又はナトリウム金属の合金は不活性液体中に熔融粒子が分散した分散体として用いてもよい。

過剰のオルガノハロシランの存在におけるアルファエステルとアルカリ金属(M)の反応は下記反応で表わされる。



アルファエステルとアルカリ金属は有機金属中間体 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ [\text{R}_2\text{CCOZ}]^-\text{M}^+ \end{array}$ を生成すると考えられる。この非

特開平2-111780(6)

常に反応性の中間体は十分に過剰なオルガノハロシランの存在において殆んど定量的にトラップされて所望のSKAを生成する。オルガノハロシランの過剰性が上記有機金属中間体を直ちに実質的にトラップするのに十分でない場合には、アシロイン縮合による生成物のような副生成物が生成してしまうであろう。

金属塩($MX^I + MX$)は大量の微粒子を生成し、これが反応体が金属表面と接触するのを阻止する。過剰のオルガノハロシラン又は不活性液体による希釈と攪拌が反応体の接触を促進する。反応速度は金属の露出表面及び金属表面の状態によって大きく変わる。熔融金属は液体媒体中に容易に分散して反応性の高い大きな露出面積を有する。

反応体間の反応は、アルファエステルとアルカリ金属の反応中に十分に過剰のオルガノハロシランの存在という要件が満たされる限り、いろいろな態様で行なうことができる。反応体間の接触態様の第1の例は全部の反応体をバッチ反応器にバッチ式に添加することであり、このときオルガノ

ハロシランはSKAの生成を最大化し得られる液体／固体混合物の希釈剤として作用するのに十分過剰に存在する。反応体接触態様の第2の例は実質的に等しいモル量のアルファエステルとオルガノハロシランの混合物を不活性液体中の過剰のオルガノハロシランと熔融アルカリ金属の混合物に添加することである。反応体接触態様の第3の例は過剰のオルガノハロシランと熔融アルカリ金属の加熱混合物にアルファエステルを添加することである。

アルファエステル、オルガノハロシラン及びアルカリ金属の接触は標準的なハッチ式化学反応装置で行なうことができる。反応器はアルカリ金属を確実に液体反応媒体中に分散させるために適当な攪拌手段を有しているべきである。本発明の目的において「反応促進」手段とは、反応器が、液体反応体及び生成物及び固体アルカリハライドによって形成されるスラリーが制御下の物理的混合物であることを確保するために、適当な攪拌具、必要であれば加熱及び冷却手段、及び適当な液体含

有量などの設備等を有すべきことを意味する。

反応体、生成物及び固体塩の混合物が制御下の物理的混合物であることを確保するための適当な液体の存在は、過剰のオルガノハロシランを希釈剤として用いて促進される反応体間の十分な接触を可能にする。また、反応体及び生成物に不活性な不活性液体を希釈剤として用いることもできる。そのような不活性液体の例には脂肪族炭化水素、エーテル、芳香族炭化水素及び石油がある。

上記の如く、アルファエステルに対するオルガノハロシランの全化学量論的量は1.0:1である。同様に、上記の如く、十分に過剰なオルガノハロシランの存在がSKAの収率を最大化するのに必要である。全反応体を同時に接触させるバッチ態様では、アルファエステルに対するオルガノハロシランのモル比は約2.0:1より大、すなわち化学量論的より約100%以上過剰でなければならない。このモル比は約100~400%であることが好ましい。100%未満の過剰量も利用できるが、反応の液体及び固体の非常に重いスラリーのために余

分の処理を必要とするなどの問題があることが理解される。上記の量よりもさらに過剰のオルガノハロシランも利用できるが、そのように大量に用いてもそれ以上の利益はないと考えられる。

アルファエステルとオルガノハロシランの混合物をオルガノハロシランと熔融アルカリ金属に添加する接触態様では、アルファエステルとアルカリ金属が非常に急激に反応し、急激に生成した有機金属中間体が過剰のオルガノハロシランと反応してSKAを生成する。反応器中の過剰のオルガノハロシランはアルファエステルと共に添加されるオルガノハロシランによって補充される。本発明者らは、アルファエステルに対してモル基準で約10%以上の過剰なオルガノハロシランはアルファエステルのSKAへの最大の変換率を実現するのに十分であると信じている。

上記の如く、アルファエステルに対してアルカリ金属の全化学量論的量は2.0:1である。本発明者らはアルファエステルを実質的に全部SKAに変換するのに5%即ち2.10:1の過剰量で十分

特開平2-111780(7)

であると信じている。しかしながら、アルファエステルに対するアルカリ金属の量は重要ではなく、アルファエステルに対して過剰のオルガノハロシランが存在すればよい。アルカリ金属が化学量論的過剰に満たなければ、未反応アルファエステルが残るが、所望のSKAから分離できる。

オルガノハロシランのほかに不活性液体を用いる場合、上記の如くアルファエステルの転化を最大化するのに十分な量に比較して化学量論的に過剰のオルガノハロシランを減少することができる。

反応体間の接触温度は反応速度に影響する。しかしながら、上記の如く、アルファエステルのSKAへの変換率は十分に過剰なオルガノハロシランの関数である。温度はアルカリ金属又はアルカリ金属合金を熔融状態に保つことが望ましい場合に重要である。接触温度は液体混合物を加熱することができる温度を上げるために圧力を加えたり不活性液体を添加したりすることによって影響を受ける。例えば、接触及び反応は周囲温度からオ

ルガノハロシランの大気圧下沸点又は還流温度までに行なうことができ、還流条件でのトリメチルクロシランは約50℃より高い温度に設定されるであろう。不活性液体とオルガノハロシランの混合物はアルカリ金属の熔点より高い温度を設定するのに用いることができる。例えば、オクタンとトリメチルクロシランの混合物を調整してナトリウムの熔点(97.5℃)より高い還流温度を提供する。

この方法を完了するのに必要な時間は反応混合物の温度とアルカリ金属の形態によって決まる。例えば、反応体及び溶剤の両方としてのトリメチルクロシランと固体金属ナトリウム片(chunks)を用い、還流液体温度が約50~60℃であると、アルファエステルの反応を実質的に完了させるのに必要な時間は2時間を越え、屢々約10時間を越える。別の例として、約105℃の沸点をもつオクタンとトリメチルクロシランの混合物を作成して反応混合物中の熔融ナトリウムに提供した。この条件ではアルファエステルの実質的に完全な消

費に必要な時間は1時間以内である。

本発明の方法はSKAの単離及び分離工程を含むことができる。SKAの単離及び分離は液体/固体混合物からSKAを蒸留して行なうことができる。さらに好ましくは、最初にアルカリハライド又はアルカリアルコキシド塩を除去してから次に蒸留によってSKAを回収することによって単離及び分離する。アルカリハライド又はアルカリアルコキシド塩はSKAのモル当り2モルの量で生成する。これらの塩は粗生成物から塩をろ過するなどの公知の手法で除去できる。加圧濾過その他のすべての公知の濾過法を利用できる。

塩の除去の前あるいは後の粗生成物混合物からの所望SKAの回収は蒸留などの公知の手法で行なうことができる。下記の例において、本発明の方法で調製されたSKAは蒸留によって少なくとも90重量%の純度で回収できることが示された。さらに、過剰のオルガノハロシランも蒸留によって単離及び分離して、方法に再循環することができる。

(実施例)

当業者が本発明をよりよく理解できるように以下に例を説明する。これらの例は説明のためであって本発明の範囲を限定するものではない。

例1

カルボン酸のアルファハロエステル、アルカリ金属及びオルガノハロシランの反応によりシリルケテンアセタール(SKA)を調製した。この例の合成及び粗反応混合物の調製後の分析手法は以下の例でも用いる代表的なものである。

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた100mlの三首フラスコに10g(0.0733モル)のメチル2-クロロイソブチレート、40g(0.37モル)のトリメチルクロシラン及び3.8g(0.165グラム原子)のナトリウムを添加した。ナトリウムは0.1~0.5gの細片として添加した。フラスコを窒素でバージし、バージは反応の間中続けた。上記混合物を20時間加熱して還流した。液体の試料を採取し、毛管ガスクロマトグラフィーと点火検出装置で分析した。分析により約94%のアルファ

特開平2-111780 (8)

クロロエステルの転化が示され、また消費されたアルファクロロエステルのうち96.3%がSKA $[(CH_3)_3C=C[OSi(CH_3)_3](OCH_3)]$ に転化したことが示された。

合計40時間の還流後に第2の試料を採取した。分析によれば、クロロエステルの96%以上が消費され、SKAの収率は96.8%であることが示された。

公知のアルキル化反応でメチル2-クロロイソブチレート进行调整した。この合成では、ジイソピルアミンのテトラヒドロフラン(THF)溶液を低温でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液と反応させた。次に、市販のアルファハロエステルであるメチル2-クロロプロピオネートをこの低温溶液に添加した。この添加が終了すると、市販のアルキルハライドであるヨウ化メチルを添加し、塩を得られた混合物から洗浄した。有機混合物を水性中和剤で中和した後乾燥した。所望の最終アルファハロエステルを真空蒸留で回収した。

上記の結果はアルファクロロエステルとアルカ

リ金属及び過剰のオルガノクロシランとの反応によって高収率でSKAが調製できることを示している。

例2

例1に記載した装置及び手順を用いて、10g (0.038モル)のメチル2-クロロ-2-メチルドデカノエート、20.6g (0.190モル)のトリメチルクロシラン、及び1.97g (0.085グラム原子)のナトリウムをフラスコに入れ、40時間加熱して還流した。この後、分析したところ98.6%のクロロエステルの転化が示された。さらに、消費されたクロロエステルのうち92.9%がSKA

$[(CH_3)(C_{10}H_{21})C=C[OSi(CH_3)_3](OCH_3)]$ に転化したことが示された。

混合物中の液体から標準真空濾過法で固体塩化ナトリウムを分離した。固体を含まない液体混合物を真空操作できる標準蒸留装置で蒸留した。生成物は129~130℃の温度、0.5 mmHgの圧力で上方から採取された。合計9.1gの生成物が回収され、出発クロロエステルに基づいて79.8%の収率であ

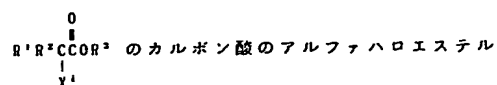
った。

例1に記載した公知のアルキル化反応でメチル2-クロロ-2-メチルドデカノエートを調製した。市販のメチル2-クロロプロピオネート及びn-プロモデカンを反応体として用いた。

上記の結果は、アルファクロロエステル、アルカリ金属及びオルガノハロシランの反応から高収率でSKAが調製及び回収できることを示している。

例3

例1及び2で用いた装置及び手法を用いて、式



のカルボン酸のアルファハロエステルとナトリウム及び過剰のトリメチルクロシランの反応により式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}[OSi(CH_3)_3](OR^3)$ を有する何種類かのSKAを調製した。

特定のアルファハロエステル、ナトリウム及びトリメチルクロシランはすべての場合に1:2.25:5.0のモル比で接触させた。

表1に評価したアルファエステル/オルガノハ

ロシランの組合せをまとめて示す。これらの実験はそれぞれ試料A~Mとして指示されている。これらの試料は表1ではR¹, R², R³で表わされる有機基及びXで表わされるハロゲン原子又はアルコキシ基で特定される。

表1

試料	R ¹	R ²	R ³	X	転化率 (%)	収率 (%)
A	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	97.4	87.6
B	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	93.0	80.4
C	CH ₃	CH ₂ =CHCH ₃	CH ₃	Cl	95.4	78.1
D	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	93.1	94.7
E	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	99.0	93.6
F	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	97.7	87.0
G	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ Si	Br	98.6	92.8
H	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	92.6	61.9
I	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	Cl	91.8	94.9
J	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	97.1	88.4
K	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	61.0	12.5
L	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	Br	99.5	88.8
M	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	OCH ₃	30.9	15.8

特開平2-111780(9)

試料Jの調製に用いたエチル2-ブプロモイソブチレートは市販品である。

試料A～F、H及びIの調製に用いたアルファハロシランはそれぞれ例1に記載した公知のアルキル化反応で調製した。

試料Gの調製に用いたトリメチルシリル2-ブプロモイソブチレートは公知のシリル化方法で調製した。ランカスター合成法で調製した2-ブプロモイソブチル酸はトリメチルクロロシランと反応して所望のシリルハロエステルとハロゲンクロリドを生成した。真空蒸留により所望生成物を回収した。この生成物は12 mmHgの圧力、52～53℃の上方温度で採取された。

試料K及びMを調製するために用いたアルファハロエステルは対応するカルボニルクロリドとアルコールとの反応により調製した。例えば、2-クロロ-2-フェニルアセチルクロリドを無水メタノールと一夜還流して反応させた。水のアスピレータによる真空下で約40℃にて揮発物質を回転蒸発させて除去した。残留物を蒸留して0.5

mmHgの圧力で86～87℃の温度で上方生成物として得た。

試料Lの調製に用いたメチル2-ブプロモシクロヘキサンカルボキシレートはクロソルホン酸の存在における1,2-ジクロロエタン中の臭素とシクロヘキサンカルボン酸との反応で調製した。混合物を加熱し攪拌して還流した。約80℃での還流を約16時間続けた。臭素とジクロロエタンを大気圧で蒸留した。メタノールを添加し、装置を加熱して約20時間還流した。系を再び大気圧で蒸留させた。残留物を水及びジカルボン酸ナトリウム水溶液で洗浄した。ジクロロエタンを用いて生成した固形物を溶解するのに用いた。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、濾過した。アスピレータ真空下でストリッピングしてジクロロエタンのバルクを回収した。最終生成物を0.5 mmHgの圧力、72～74℃の温度で上方物質として蒸留した。

上記の結果は、本発明の方法により広範囲のSKAが調製できることを示している。

例4

ナトリウムの融点(97.5℃)より高温で実験を行なった。この手順の結果、液体反応媒体中の溶融ナトリウムの微細分散体が得られた。

攪拌器、還流凝縮器及び追加漏斗を有する1000 ml容器に250 gのオクタンと26.6 g (1.16グラム原子)のナトリウムを添加した。オクタンとナトリウムをオクタンの沸点(125.7℃)まで加熱し、還流させて、ナトリウムを溶融させた。還流混合物にトリメチルクロロシランを添加して液体媒体の沸点を約105℃に下げた。これは約47 g (約0.44モル)のトリメチルクロロシランを要した。その後直ちに、トリメチルクロロシランとメチル2-ブプロモイソブチレートの1:1モル混合物を滴下して添加を開始した。45分間で60 gのトリメチルクロロシランと100 gのメチル2-ブプロモイソブチレート(それぞれ0.55モル)を還流混合物に加えた。この混合物の添加の完了後、さらに15分間混合物を還流させた。混合物を冷却し、反応混合物の液体部分の試料をガスクロマトグラ

フィー手法で分析した。

ガスクロマトグラフ面積比で、出発メチル2-ブプロモイソブチレートの転化率は96.0%であることが測定された。転化されたメチル2-ブプロモイソブチレートのうち94.2%が所望のシリルケテンアセタール $(CH_3)_3C=C(OSi(CH_3)_3)(OCH_3)$ に転化したことが測定された。

上記の結果は溶融ナトリウムの分散によってアルファハロエステルを所望のSKAに転化するのに必要な時間が著しく短縮することを示している。

例5

約50℃の沸点を持つ70:30(重量比)のナトリウム:カリウム合金の溶融物を用いてSKAを調製する実験を行なった。

ナトリウム:カリウム合金は2.66 g (0.116グラム原子)のナトリウムと1.14 g (0.029グラム原子)のカリウムをすり潰し、混合された金属を還流ヘキサンに加えた。ヘキサンと金属との混合物を冷却し、ビベットでヘキサンを除去した。

合金に合計30.0 g (0.276グラム分子)のトリメ

特開平2-111780(10)

チルクロシランをゆっくり添加した。トリメチルクロシランと合金の接触により著しい発熱と発泡が起きた。トリメチルクロシランと合金を約50℃に加熱した。トリメチルクロシランと合金の混合物にメチル2-ブロモイソブチレートとをゆっくり添加した。アルファブromoエステルを最初数滴添加した後、合金は溶解し、反応混合物は加熱されて激しく還流され、そしてブromoエステルの添加速度によってこの状態を維持した。合計10.0g(0.055グラム分子)のメチル2-ブロモイソブチレートを約20分間にわたって添加した。反応混合物をさらに20分間還流し、試料を採取した。ガスクロマトグラフィー(GC)及びGC/質量分析組合せによって分析したところ、メチル2-ブロモイソブチレートの転化率は94.8%であり、転化したブromoエステルの97.3%が所望のシリルケテンアセタール($(CH_3)_3C=C[OSi(CH_3)_3](OC_2H_5)$)を与えた。

上記結果は、溶解したアルカリ金属又はアルカリ金属の合金がアルファハロエステルからのシリル

ルケテンアセタールの調製に必要な時間を大きく短縮することを示している。

例6(本発明の実施例ではない)

例1及び2で用いた手順及び分析方法を用いて、ナトリウムの存在におけるエチル2-ブロモプロピオネートとトリメチルクロシランの反応を調べた。反応混合物は1当量のエチル2-ブロモプロピオネート、2等量のナトリウム及び5等量のトリメチルクロシランからなつた。反応は還流して40時間行なつた。

最終生成物をガスクロマトグラフ法で分析した。結果は最終生成物は22.6%のエチル2-ブロモプロピオネートと40.2%のシリルケテンアセタール($(CH_3)_3C=C[OSi(CH_3)_3](OC_2H_5)$)と37.2%の少量生成物群であつた。これらの少量生成物はC-シリル化エステル、アシロイン縮合生成物及び不特定物質であることが認められた。

上記の結果はハロゲン原子が第二炭素原子(secondary carbon atom)に結合しているアルファハロエステルの使用は、ハロゲン原子が第三

炭素原子(tertiary carbon atom)に結合しているアルファハロエステルの反応の場合のように高い収率をもたらさないことを示している。

手続補正書(方式)

平成1年3月3日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第294792号

2. 発明の名称

シリルケテンアセタールの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ダウ コーニング コーポレーション

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 齊 木 朗

(外4名)

5. 補正命令の日付

平成1年3月7日



特許出願人

ダウ コーニング コーポレーション

特許出願代理人

弁理士 齊 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 古 賀 哲 次

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

特開平2-111780 (11)

6. 補正の対象
明細書
7. 補正の内容
明細書の浄書（内容に変更なし）
8. 添附書類の目録
浄書明細書 1通